



VERIFICATION OF TRANSLATION

Re: U.S.PATENT APPLICATION S.N. 10/618491

I, Yumi KUJIME, of Kitahama TNK Building,  
7-1, Dosho-machi 1-chome, Chuo-ku,  
Osaka 541-0045, Japan

hereby declare that I am the translator of the  
document attached and certify that the following is  
true translation to the best of my knowledge and  
belief.

Signature of translator

*Yumi Kujime*  
Yumi KUJIME

Dated this 19th day of February, 2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 2 年    7 月 1 2 日  
Date of Application:

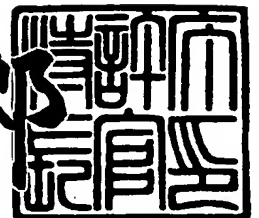
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 2 - 2 0 4 7 8 4  
Application Number:  
[ST. 10/C] :                      [ J P 2 0 0 2 - 2 0 4 7 8 4 ]

出      願      人                      株式会社日本触媒  
Applicant(s):

2 0 0 3 年    7 月    9 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号    出証特 2 0 0 3 - 3 0 5 4 7 8 8

【書類名】 特許願

【整理番号】 46602JP

【提出日】 平成14年 7月12日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08G 63/06

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社日本触媒内

    【氏名】 林 利生

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社日本触媒内

    【氏名】 馬場 英幸

【特許出願人】

    【識別番号】 000004628

    【氏名又は名称】 株式会社日本触媒

【代理人】

    【識別番号】 100065215

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 三枝 英二

    【電話番号】 06-6203-0941

【選任した代理人】

    【識別番号】 100076510

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 掛樋 悠路

【選任した代理人】

    【識別番号】 100086427

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 小原 健志

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100090066

【弁理士】

【氏名又は名称】 中川 博司

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100094101

【弁理士】

【氏名又は名称】 舘 泰光

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100099988

【弁理士】

【氏名又は名称】 斎藤 健治

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100105821

【弁理士】

【氏名又は名称】 藤井 淳

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100099911

【弁理士】

【氏名又は名称】 関 仁士

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100108084

【弁理士】

【氏名又は名称】 中野 睦子

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001616

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0112470

【プルーフの要否】 要

**【書類名】 明細書****【発明の名称】 ポリグリコール酸の製造方法****【特許請求の範囲】**

**【請求項 1】** エチレングリコールと 1 級アルコールとを原料とし、金属を担体に担持してなる触媒の存在下、酸素酸化によって得られたグリコール酸エステルを重縮合することによりポリグリコール酸を製造する方法。

**【請求項 2】** (1)エチレングリコールと 1 級アルコールとを原料とし、金属を担体に担持してなる触媒の存在下、酸素酸化によりグリコール酸エステルを製造する工程、

(2)上記工程(1)により得られたグリコール酸エステルを重縮合することによりポリグリコール酸を製造する工程、および

(3)上記工程(2)により得られたポリグリコール酸を重縮合することにより、より高分子量のポリグリコール酸を製造する工程を有するポリグリコール酸の製造方法。

**【請求項 3】** (1)エチレングリコールと 1 級アルコールとを原料とし、金属を担体に担持してなる触媒の存在下、酸素酸化することによりグリコール酸エステルを製造する工程、

(2)上記工程(1)により得られたグリコール酸エステルを重縮合してポリグリコール酸を製造する工程、および

(3)上記工程(2)により得られたポリグリコール酸を解重合する工程を有するグリコリドを製造する方法。

**【請求項 4】** 不純物として実質的にホルムアルデヒドおよび塩素を含まないポリグリコール酸。

**【発明の詳細な説明】****【0001】****【産業上の利用分野】**

本発明は、ポリグリコール酸の製造方法、グリコリドの製造方法およびポリグリコール酸に関する。

**【0002】**

**【従来の技術】**

ポリグリコール酸を製造する方法は、以下の二つの方法に大別できる。一つは、グリコール酸またはグリコール酸エステルを直接重縮合する方法である。もう一つは、一旦、グリコール酸の環状2量体であるグリコリドを製造した後、グリコリドを開環重合する方法である。

**【0003】**

前記の方法を用いて高分子量のポリグリコール酸を製造するには、原料となるグリコール酸またはグリコール酸エステルの純度および不純物の種類と量を精密に制御する必要がある。例えば、メトキシ酢酸エステル、ジグリコール酸エステルなどの不純物は、高分子化を阻害すると考えられるので、できるだけ除去することが望ましい。

**【0004】**

一般に市販されている工業グレードのグリコール酸は、70%水溶液であり、グリコール酸以外の有機酸として、グリコール酸2量体、ジグリコール酸、メトキシ酢酸、ギ酸などが、グリコール酸に対して合計で10重量%以上含まれている。また、高品位且つ高分子量のポリグリコール酸を得るためには、精製されたグリコール酸エステルを原料として用いることが必須である。そのため、工業グレードのグリコール酸から高純度のグリコール酸エステルを製造するためには、例えば、グリコール酸の再結晶、オリゴマー化、加アルコール分解、蒸留などの多数の工程を経る必要がある。

**【0005】**

また、高純度のグリコール酸も市販されているが、純度は99%以上と高いものの価格が工業品の10倍以上と高価である。このために、やはり安価にポリグリコール酸を製造することができない。

**【0006】**

一方、後者のグリコリドを経由してポリグリコール酸を製造する方法は、グリコリド製造とその精製にやはり煩雑な操作を要する。その上、グリコリド原料であるグリコール酸またはポリグリコール酸の原料となるグリコール酸またはグリコール酸エステルの精製に関しても、上記と同様の多数の工程を経る必要があり

精製に多大のコストを要する。

【0007】

このように、いずれの方法を用いても高分子量かつ高品質のポリグリコール酸を経済性よく製造することは困難である。また、高品質且つ安価なグリコール酸エステルの製造方法を開発することも望まれている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、高分子量かつ高品位のポリグリコール酸を経済性よく製造する方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

即ち、本発明は、下記ポリグリコール酸の製造方法、グリコリドの製造方法およびポリグリコール酸に係るものである。

1. エチレングリコールと1級アルコールとを原料とし、金属を担体に担持してなる触媒の存在下、酸素酸化によって得られたグリコール酸エステルを重縮合することによりポリグリコール酸を製造する方法。
2. (1)エチレングリコールと1級アルコールとを原料とし、金属を担体に担持してなる触媒の存在下、酸素酸化によりグリコール酸エステルを製造する工程、  
(2)上記工程(1)により得られたグリコール酸エステルを重縮合することによりポリグリコール酸を製造する工程、および  
(3)上記工程(2)により得られたポリグリコール酸を重縮合することにより、より高分子量のポリグリコール酸を製造する工程を有するポリグリコール酸の製造方法。
3. (1)エチレングリコールと1級アルコールとを原料とし、金属を担体に担持してなる触媒の存在下、酸素酸化することによりグリコール酸エステルを製造する工程、  
(2)上記工程(1)により得られたグリコール酸エステルを重縮合することによりポリグリコール酸を製造する工程、および  
(3)上記工程(2)により得られたポリグリコール酸を解重合する工程



を有するグリコリドを製造する方法。

4. (1)エチレングリコールと1級アルコールとを原料とし、金属を担体に担持してなる触媒の存在下、酸素酸化によりグリコール酸エステルを製造する工程、  
(2)上記工程(1)において得られたグリコール酸エステルを加水分解する工程、および

(3)上記工程(2)において得られたグリコール酸を含む生成物を用いて重縮合する工程

を含むポリグリコール酸を製造する方法。

5. グリコール酸エステルが、不純物として実質的にホルムアルデヒドおよび塩素を含まないことを特徴とする上記1～4のいずれかに記載の製造方法。

6. 不純物として実質的にホルムアルデヒドおよび塩素を含まないポリグリコール酸。

7. エチレングリコールと1級アルコールとを原料とし、金属を担体に担持してなる触媒の存在下、酸素酸化によって得られたグリコール酸エステルを重縮合することにより得られ、不純物として実質的にホルムアルデヒドおよび塩素を含まないポリグリコール酸。

#### 【0010】

##### 【発明の実施の形態】

本発明の製造方法では、エチレングリコールと1級アルコールとを原料とし、金属を担体に担持してなる触媒(以下「担持型金属触媒」ということがある)の存在下、酸素酸化によって得られたグリコール酸エステルまたはグリコール酸を原料として用いる。

#### 【0011】

##### I. グリコール酸エステルまたはグリコール酸の製造

本発明の方法において用いるグリコール酸エステルは、エチレングリコールと1級アルコールとを原料とし、担持型金属触媒の存在下、酸素酸化によって得られたグリコール酸エステルである。

#### 【0012】

また、本発明の方法において用いるグリコール酸は、上記のようにして得られ

たグリコール酸エステルを加水分解することにより得られたグリコール酸である。

### 【0013】

#### 1. 担持型金属触媒

##### (1) 触媒活性成分

本発明において用いる触媒は、活性成分である金属が担体に担持された触媒、即ち担持型金属触媒である。

### 【0014】

活性成分である金属は、特に制限されないが、好ましくは貴金属であり、例えば、金、パラジウム、ルテニウム、ロジウム、イリジウム、白金などを例示することができ、金、パラジウム、ルテニウムなどがより好ましい。

### 【0015】

本発明において用いる触媒は、上記の貴金属を必須成分として含み、更に、活性成分として、第4周期から第6周期の2B族、3B族、4B族、5B族および6B族並びに第4周期の8族からなる群から選択される少なくとも1種の元素を含有することができる。以下、これらの元素を第二元素ということがある。第二元素の具体例として、例えばZn, Cd, Hgなどの2B族; Ga, In, Tlなどの3B族; Ge, Sn, Pbなどの4B族; As, Sb, Biなどの5B族; Se, Te, Poなどの6B族; Fe, Co, Niなどの8族などを例示することができる。本発明において用いる触媒としては、第二元素として少なくともPbを含む触媒が好ましい。例えば、Au, PdおよびRuからなる群から選択される少なくとも1種の活性成分およびPbを含む金属微粒子が担体上に担持された触媒を好適に用いることができる。

### 【0016】

活性成分である金属は、上記貴金属を単独で含んでも良く、2種以上を含んでいてもよい。2種以上の貴金属を含む場合には、本発明の効果が得られる限り、一部又は全部が合金、金属間化合物等を形成していても良い。

### 【0017】

また、活性成分である金属が、貴金属と第二元素とを含む場合には、本発明の効果が得られる限り、一部又は全部が合金、金属間化合物等を形成していても良

い。貴金属および第二元素は、通常微粒子として担体に担持されている。本発明において用いる触媒は、本発明の効果を妨げない範囲内で貴金属および第二元素以外の他の元素または不純物が含まれていても良い。

#### 【0018】

活性成分である金属粒子の粒子径は、所定の触媒活性が得られる限り限定的ではないが、平均粒子径が通常10nm以下程度、好ましくは6nm以下程度、より好ましくは5nm以下程度、特に好ましくは1～5nm程度である。この範囲内に設定すれば、より確実に優れた触媒活性を得ることができる。平均粒子径の下限値は特に制限されないが、物理的安定性の見地より約1nm程度とすれば良い。

#### 【0019】

なお、本発明における金属粒子の平均粒子径は、担体上の金属粒子を透過型電子顕微鏡（TEM）による観察により任意に選んだ120個のうち、(1)大きい順に上から10個及び(2)小さい順に下から10個の合計20個を除いた100個の粒子径の算術平均値を示す。また、本発明の金属粒子の粒子径分布の極大値が1～6nm程度、特に1～5nm程度の範囲にあることが好ましい。粒子径の分布は狭い方が好ましく、上記120個の粒子径の標準偏差（Standard Deviation）が2以下程度、特に1.5以下程度であることが好ましい。

#### 【0020】

触媒における金属活性成分の担持量は、最終製品の用途、担体の種類等に応じて適宜決定すれば良いが、通常は担体100重量部に対して0.01～20重量部程度、特に0.1～10重量部とすることが好ましい。

#### 【0021】

##### (2) 担体

担体としては、従来から触媒担体として用いられているものを使用することができ、特に限定されない。例えば、市販品を使用することができる。また、公知の製法によって得られるものも使用できる。例えば、金属酸化物（シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、マグネシア等）、複合金属酸化物（シリカ・アルミナ、チタニア・シリカ、シリカ・マグネシア等）、ゼオライト（ZSM-5等）、メソポーラスシリケート（MCM-41等）などの無機酸化物；天然鉱物（

粘土、珪藻土、軽石等) ; 炭素材料 (活性炭、黒鉛等) の各種担体を挙げることができ、これらの中では無機酸化物が好ましい。

#### 【0022】

本発明では、Mg、Ca、Sr、Ba、Al、Si、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Zr、Nb、Sn、Pb、La及びCeの少なくとも1種の元素を含む酸化物からなる無機酸化物担体を好ましく用いることができる。上記酸化物は、単体元素の酸化物が2以上混合された混合酸化物であっても良いし、あるいは複酸化物 (又は複合酸化物) であっても良い。無機酸化物担体としては、Si、Al、TiおよびZrからなる群から選択される少なくとも1種の元素を含む酸化物が好ましい。

#### 【0023】

担体の製法も限定されず、公知の製法を用いることができる。例えば、含浸法、共沈法、イオン交換法、気相蒸着法、混練法、水熱合成法等が挙げられる。

#### 【0024】

例えば、上記の無機酸化物担体は、Mg、Ca、Sr、Ba、Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Zr、Nb、Sn、Pb、La及びCeの少なくとも1種を含む水溶性化合物の水溶液をシリカに含浸させた後、得られた含浸体を焼成する方法などによって得られる。かかる無機酸化物担体は、触媒活性成分である微粒子をより確実に担持できるとともに、微粒子との相乗的な作用によっていっそう高い触媒活性を得ることができる。

#### 【0025】

上記の担体の製法で用いられる化合物は限定されない。例えば、硝酸塩、硫酸塩、水酸化物等の無機化合物、カルボン酸塩、アルコキサイド、アセチルアセトナート等の有機化合物が挙げられる。

#### 【0026】

上記の水溶性化合物も、水溶性であれば限定的でない。例えば、硝酸亜鉛、硝酸ランタン、硝酸鉄、硝酸ニッケル、硝酸アルミニウム、硫酸チタニル、硝酸ジルコニル等の無機酸塩 ; チタン $n$ -ブトキシド、チタンアセチルアセトナート、ジルコニウムアセチルアセトナート、酢酸鉛、酢酸マグネシウム等の有機酸塩を

挙げることができる。これらの塩は無水物又は水和物のいずれであっても良い。また、上記水溶液の濃度は、用いる水溶性化合物の種類等に応じて適宜設定できる。

#### 【0027】

上記水溶液をシリカに含浸させる量は限定的ではないが、通常はシリカ100重量部に対して1～20重量部程度となるようにすれば良い。

#### 【0028】

本発明では、無機酸化物担体は多孔質であることが好ましく、特にその比表面積（BET法）が $50\text{m}^2/\text{g}$ 以上程度のものが好ましく、 $100\text{m}^2/\text{g}$ 以上程度であることがより好ましく、 $100\sim 800\text{m}^2/\text{g}$ 程度のものが特に好ましい。担体の形状・大きさは限定的でなく、最終製品の用途等に応じて適宜決定すれば良い。

#### 【0029】

##### 2. 本発明において用いる触媒の製造方法

本発明において用いる触媒の製造方法は、上記のような担持体を得られる限りその制限はない。例えば、所望の金属及びその化合物の少なくとも1種を含む担体を熱処理することによって得ることができる。金属の化合物は、水酸化物、塩化物、カルボン酸塩、硝酸塩、アルコキサイド、アセチルアトナート塩等のいずれであっても良い。

#### 【0030】

また、担体に2種以上の金属を担持させる場合、担持させる順序も限定的でなく、いずれが先であっても良いし、また同時であっても良い。担体に、貴金属と第二元素とを担持させる場合も、担持させる順序は、限定的ではなく、いずれが先であっても良いし、また同時であっても良い。以下に、活性成分として金と第二元素とを併用する場合を例に挙げて、説明する。すなわち、（A）金を担体に担持した後、第二元素を担持する方法、（B）第二元素を担体に担持した後、金を担持する方法、（C）金と第二元素とを同時に担体に担持する方法のいずれであってもよい。以下、各方法について説明する。なお、方法（A）に記載されている金担持体の製造方法は、金属を担持してなる触媒であって第二元素を含まない触媒の製造方法の一例である。

## 【0031】

方法 (A)

上記 (A) の方法は、金を担体に担持した後、第二元素を担持する方法である。まず、金が担持されてなる金担持体を製造する。金担持体の製法は限定的でなく、例えば共沈法、析出沈殿法、含浸法、気相蒸着法等の従来の方法を適用できる。本発明では、共沈法、析出沈殿法等が好ましく、この中でも析出沈殿法がより好ましい。

## 【0032】

析出沈殿法を用いる場合には、例えば金化合物を含む水溶液に担体を共存させ、金含有沈殿物を担体表面上に析出沈殿させた後、金含有沈殿物が析出した担体を焼成することによって金担持体を得ることができる。金含有沈殿物を担体表面上に析出沈殿させる場合には、上記水溶液の金濃度、温度、pH等の諸条件を適宜制御すれば良い。また、金含有沈殿物が析出した担体は、必要に応じて、焼成に先立って水洗、乾燥等を施しても良い。

## 【0033】

上記金化合物は水溶性であれば特に限定されない。例えば、テトラクロロ金 (III) 酸「 $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ 」、テトラクロロ金 (III) 酸ナトリウム「 $\text{Na}[\text{AuCl}_4]$ 」、ジシアノ金 (I) 酸カリウム「 $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ 」、ジエチルアミン金 (III) 三塩化物「 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}[\text{AuCl}_3]$ 」等の錯体；シアン化金 (I) 等の金化合物が挙げられる。これらの化合物は少なくとも1種を用いることができる。

## 【0034】

上記水溶液の金濃度は、用いる化合物の種類等によって異なるが、通常は0.1～100 mmol/L程度とすれば良い。また、上記水溶液のpHは、通常5～10程度、好ましくは6～9程度の範囲内に設定すれば良い。上記pHは、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、アンモニア等のアルカリにより調節することができる。また、必要により、塩酸等の酸を使用することもできる。これらのアルカリ又は酸は、必要により水溶液の形態で使用しても良い。

## 【0035】

必要により、上記水溶液に界面活性剤を添加することもできる。界面活性剤は、上記水溶液に応じて公知のもの又は市販品の中から適宜選択すれば良い。例えば、長鎖アルキルスルホン酸及びその塩、長鎖アルキルベンゼンスルホン酸及びその塩、長鎖アルキルカルボン酸及びその塩、アリールカルボン酸及びその塩等のアニオン性界面活性剤；長鎖アルキル4級アンモニウム塩等のカチオン性界面活性剤；ポリアルキレングリコール、ポリオキシエチレンノニルフェノール等のノニオン性界面活性剤；等が挙げられる。これら界面活性剤は少なくとも1種を用いることができる。本発明では、アニオン性界面活性剤及びノニオン性界面活性剤が好ましく、特にアニオン性界面活性剤が好ましい。アニオン性界面活性剤の中でも、とりわけ、炭素数8以上の長鎖アルキルスルホン酸及びその塩、炭素数8以上の長鎖アルキルベンゼンスルホン酸及びその塩、炭素数8以上の長鎖アルキルカルボン酸及びその塩、アリールカルボン酸及びその塩等がより好ましい。

## 【0036】

界面活性剤の使用量は、所望の分散性、用いる界面活性剤の種類等により適宜決定することができるが、通常は界面活性剤の濃度が0.1～10mmol/L程度とすれば良い。

## 【0037】

上記水溶液と混合する担体としては、前記のような各種担体を用いることができる。担体は、顆粒状、造粒体等のいずれの形態で使用しても良い。担体の使用量は、上記水溶液の濃度、用いる担体の種類等に応じて適宜設定すれば良い。上記水溶液と担体とを混合する際には、必要に応じて上記水溶液を加温しても良い。この場合の温度は、通常10～100℃程度とすれば良い。また、上記水溶液と単体との混合時間は、担体の種類、構成元素等によって変更できるが、通常は1分～24時間程度、好ましくは10分～3時間の範囲内で、金を含む沈殿物ができるだけ多く担体上に担持されるように設定すれば良い。担体の使用量は、所定の担持量となるように適宜設定すれば良い。

## 【0038】

上記水溶液と担体とを混合・攪拌した後、固形分を回収する。固形分の回収は、上澄液の回収により行ったり、あるいは公知の固液分離法に従って実施することができる。回収された固形分は、残留イオンが実質的になくなるまでイオン交換水等で洗浄することが好ましい。

#### 【0039】

次いで、上記固形分の焼成を行う。必要に応じて、焼成に先立って予め所定温度に加熱して乾燥しても良い。乾燥温度は、通常150℃未満程度とすれば良い。焼成温度は、通常150～800℃程度、好ましくは200～700℃、より好ましくは250～600℃とすれば良い。焼成雰囲気は空気（大気）中又は酸化性雰囲気中でも良いし、あるいは窒素、アルゴンガス、ヘリウム等の不活性ガス雰囲気中、水素ガス、一酸化炭素等の還元性雰囲気中のいずれであっても良い。また、焼成時間は、焼成温度、固形分の大きさ等に応じて適宜決定すれば良い。かかる焼成によって、金が担体表面に強固に固定された所定の金担持体を得ることができる。このような方法などにより得られた金担持体は、本発明の方法において、触媒として用いることができる。

#### 【0040】

次に、第二元素及びその化合物の少なくとも1種を金担持体に担持した後、熱処理することにより金と第二元素とを複合化させる。

#### 【0041】

上記の担持方法は限定的でなく、従来方法に従って行うことができる。例えば、含浸法、イオン交換法、気相蒸着法等が挙げられる。このうち、含浸法が好適に使用できる。例えば、第二元素を含む化合物が溶解した溶液と上記金担持体との混合物を調製した後、当該混合物から回収された固形分を熱処理することにより好適に第二元素を担持することができる。

#### 【0042】

第二元素を含む化合物としては、特に限定されないが、硝酸塩、硫酸塩、水酸化物、塩化物等の無機化合物、ギ酸塩、酢酸塩、 $\beta$ -ジケトン化合物、アルコキサイド等の有機化合物を例示することができる。より具体的には、酢酸鉛、酢酸亜鉛、硝酸亜鉛、硝酸ビスマス、ゲルマニウム（III）ブトキシド、ニッケルピ



スマスアセチルアセトナート、酢酸鉄等を挙げることができる。

#### 【0043】

第二元素を含む化合物が溶解した溶液は、第二元素を含む化合物及びそれが溶解する溶媒の組合せを用いることにより調製できる。溶媒としては特に限定はないが、水、有機溶媒等を用いることができる。有機溶媒としては、例えばアルコール、ケトン、芳香族炭化水素、カルボン酸エステル、ニトリル等を挙げることができる。特に、水及びアルコール（特にメタノール及びエタノール）の少なくとも1種を用いることが好ましい。従って、上記組合せは、水又はアルコールに溶解する上記化合物を用いることが好ましい。例えば、第二元素としてPbを用いる場合は、酢酸鉛（水和物でも良い。）をメタノールに溶解させた溶液を好適に用いることができる。

#### 【0044】

第二元素を含む化合物が溶解した溶液の第二元素濃度は、上記化合物の種類、溶媒の種類等に応じて適宜決定できるが、通常は0.01～10mmol/L程度にすれば良い。

#### 【0045】

また、上記金担持体と、第二元素を含む化合物が溶解した溶液との混合割合は、上記溶液の濃度、金又は第二元素の所望の担持量等に応じて適宜決定することができる。

#### 【0046】

上記金担持体と、第二元素を含む化合物が溶解した溶液との混合物を調製した後、当該混合物から固形分を回収する。固形分の回収方法は限定的ではないが、例えば第二元素を含む化合物を金担持体に担持されるようにすれば良い。例えば、エバポレーター等により溶媒を留去することが好ましい。

#### 【0047】

次いで、固形分の熱処理を実施する。熱処理温度は、得られる各金属粒子が金及び第二元素から構成されるような温度とすれば良い。すなわち、最終的に得られる金属粒子担持体を触媒として用いた場合に金と第二元素との複合化による触媒活性が発現されるように熱処理すれば良い。

## 【0048】

かかる熱処理温度は、第二元素の種類等によって異なるが一般的には50～800℃程度、好ましくは100～600℃程度とすれば良い。

## 【0049】

熱処理雰囲気は特に限定されず、還元性雰囲気、酸化性雰囲気、不活性雰囲気等のいずれでも良い。還元性雰囲気とするためには、例えば水素、一酸化炭素、アルコール等の還元性ガスのほか、これらの還元性ガスを窒素、ヘリウム、アルゴン等の不活性ガスで希釈した混合ガスを使用すれば良い。また、酸化性雰囲気とするためには、酸素、空気等を含むガスを使用すれば良い。不活性雰囲気とするためには、窒素、ヘリウム、アルゴン等の不活性ガスを使用すれば良い。本発明では、特に還元性雰囲気とすることが望ましい。また、酸化性雰囲気で熱処理した後、還元性雰囲気で熱処理することもできる。

## 【0050】

また、熱処理時間は、熱処理の温度等によって適宜変更することができるが、通常10分～24時間程度とすれば良い。

## 【0051】

第二元素の種類によっては、金との複合化をさらに促進するために、上記熱処理に先立ってホルマリン、ヒドラジン、水素化ホウ素ナトリウム、ギ酸等の還元剤を用いて固形分を還元処理しても良い。

## 【0052】

方法 (B)

上記 (B) の方法は、第二元素を担体に担持した後、金を担持する方法である。第二元素に担持する方法は限定的でなく、例えば上記 (A) と同様の方法を使用できる。すなわち、担体にまず上記 (A) と同様の方法にて第二元素を担持すれば良い。第二元素の原料、担持条件等も、上記 (A) で掲げたものと同様にすれば良い。

## 【0053】

ただし、場合によっては、その後の金担持操作上好ましい付加的処理として、酸化性雰囲気下（空気又は酸素を含むガスの存在下）300～900℃程度で焼

成することにより第二元素を担体に強固に固定化することができる。

#### 【0054】

こうして製造された第二元素担持体への金の担持は、上記（A）と同様の方法にて実施できる。すなわち、析出沈殿法等により金を担持した後、乾燥及び焼成を上記（A）と同様にして実施すれば良い。また、上記（A）と同様、金と第二元素との複合化をより十分なものとするために、上記（A）と同様の還元性雰囲気下での熱処理を行うことが望ましい。また、必要に応じて、さらに還元剤を用いた還元処理を組み合わせることもできる。

#### 【0055】

##### 方法（C）

上記（C）の方法は、金と第二元素とを同時に担体に担持する方法である。その方法は、両者を同時に担持できれば限定されない。例えば、共沈法、析出沈殿法、含浸法、気相蒸着法等の従来の方法が使用できる。いずれの場合も、担体に金を担持する際に、系内に第二元素を含む化合物を共存させることによって両者を同時に担持することができる。さらに、両者を担持したものを上記の方法（A）又は（B）と同様に熱処理及び／又は還元処理を施すことにより、金及び第二元素を含む金属超微粒子が担体上に担持された本発明触媒を得ることができる。

#### 【0056】

本発明では、析出沈殿法又は含浸法を好適に使用することができる。析出沈殿法では、金を含む化合物（例えば水酸化物）として析出し、沈殿を形成しやすい条件（例えば、上記化合物が水酸化物である場合、温度30～100℃、pH5～10、金濃度0.1～100mmol/L）において、第二元素を含む化合物が析出し、沈殿を形成するように制御することが望ましい。この場合、第二元素を含む水溶性化合物を出発原料として用い、その水溶液から第二元素を含む水酸化物として沈殿を形成させることが望ましい。また、沈殿形成の際に、金と第二元素の各水酸化物が同時に沈殿を形成し、金及び第二元素とをともに含有する水酸化物を生成することが望ましい。これらの沈殿物は、さらに熱処理及び／又は還元処理を施すことによって本発明触媒を得ることができる。

#### 【0057】

含浸法では、金化合物及び第二元素を含む化合物が有機溶媒中に溶解した溶液に担体を加え、必要により有機溶媒の留去等を行うことにより、金化合物及び第二元素を含む化合物を同時に担体上に付着させ、次いで熱処理及び／又は還元処理を施すことによって本発明触媒を得ることができる。典型例としては、金のアセチルアセトナート化合物（例えば、ジメチル金アセチルアセトナート）と第二元素のアセチルアセトナート化合物（例えば、ニッケルアセチルアセトナート）とを含有するメタノール溶液を担体に含浸させ、メタノールを留去した後、乾燥及び還元処理することによって、金及び第二元素を含有する金合金超微粒子（例えば、Au-Ni合金超微粒子）が担体に担持された本発明触媒を得ることができる。

#### 【0058】

上記の析出沈殿法又は含浸法で使用する原料化合物、操作条件等は、前記の方法(A)で示したものを適用できる。

#### 【0059】

### 3. グリコール酸エステルの製造方法

本発明の方法は、担持型金属触媒と酸素の存在下に、エチレングリコールと1級アルコールとを反応させることを特徴とする。すなわち、この工程では、酸素とエチレングリコール及び1級アルコールを反応させる。

#### 【0060】

上記1級アルコールは、1級水酸基を有する限り特に制限されず、例えば、2価以上の多価アルコールであってもよい。1級アルコールの具体例としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、1-ブタノール、1-ヘキサノール、1-オクタノールなどの炭素数1～10の脂肪族1級アルコール；1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオールなどの1級水酸基を有する炭素数2～10の脂肪族多価アルコール；アリールアルコール、メタリールアルコール等の1級水酸基を有する炭素数3～10の脂肪族不飽和アルコール；ベンジルアルコール等の芳香環を有するアルコール等が挙げられる。アルコールとしては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、1-ブタノールなどの炭素数1～4の脂肪族1級アルコールを好適に使用でき、メタノール、エタノール、1-プロパノール、1-ブタノールなどの1価

アルコールが特に好ましい。これら 1 級アルコールは、1 種又は 2 種以上で用いることができる。

#### 【0061】

1 級アルコールは、目的とするグリコール酸エステルの種類等に応じて適宜選択すれば良い。例えば、グリコール酸メチルを合成する場合には、1 級アルコールとしてメタノールを選択すればよい。

#### 【0062】

エチレングリコールと 1 級アルコールとの反応割合は特に限定されないが、エチレングリコールに対する 1 級アルコールのモル比は、通常 1 : 2 ~ 50 程度であり、1 : 3 ~ 20 程度がより好ましい。上記範囲内とすることにより、より効率的にグリコール酸エステルを合成することが可能になる。

#### 【0063】

本発明では、エチレングリコールと 1 級アルコールとの反応を担持型金属触媒と酸素（分子状酸素）の存在下に行う。

#### 【0064】

上記反応は、液相反応、気相反応等のいずれであっても良い。酸素（酸素ガス）は、窒素ガス、アルゴンガス、ヘリウムガス、二酸化炭素ガス等の不活性ガスで希釈されていても良い。また、空気などの酸素含有ガスを用いることもできる。酸素含有ガスの反応系への供給手段は特に限定されず、公知の手段を採用できる。特に、液中へのバブリング等を好適に用いることができる。

#### 【0065】

上記反応の形態としては、連続式、回分式、半回分式等のいずれであっても良く、特に限定されるものではない。触媒は、反応形態として回分式を採用する場合には、反応装置に原料とともに一括して仕込めば良い。また、反応形態として連続式を採用する場合には、反応装置に予め上記触媒を充填しておくか、あるいは反応装置に原料とともに触媒を連続的に仕込めば良い。触媒は、固定床、流動床、懸濁床等のいずれの形態であっても良い。

#### 【0066】

上記触媒の使用量は、1 級アルコールの種類、触媒の種類、反応条件等に応じ

で適宜決定すれば良い。反応時間は特に限定されるものではなく、設定した条件により異なるが、通常は反応時間又は滞留時間（反応器内滞留液量／液供給量）として 0.5～20 時間程度、好ましくは 1～10 時間程度とすれば良い。

#### 【0067】

反応温度、反応圧力等の諸条件は、1 級アルコールの種類、触媒の種類等に応じて適宜決定すれば良い。反応温度は、通常 0～180℃程度、好ましくは 20～150℃程度、より好ましくは 50～120℃程度とすれば良い。この範囲内の温度に設定することにより、いっそう効率的に反応を進行させることができる。反応圧力は、減圧、常圧又は加圧のいずれであっても良いが、通常は 0.05～5 MPa（ゲージ圧）程度、特に 0.1～2 MPa 程度の範囲内が好適である。反応器流出ガスの酸素濃度が爆発範囲（8%）を超えないように全圧を設定すれば良い。また、反応系の pH は、副生成物抑制等の見地より pH 2～9 程度とすることが望ましい。pH 調節のために、例えばアルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物（カルボン酸塩）を反応系への添加剤として使用することもできる。

#### 【0068】

上記反応は、溶媒の存在下で実施することができる。溶媒を用いることにより、目的とするグリコール酸エステルを効率良く製造できる場合がある。使用できる溶媒としては、原料であるアルコールを溶解し、反応条件下で自ら反応しにくいものであれば限定的でなく、アルコールの種類、反応条件等に応じて適宜選択すれば良い。例えば、水のほか、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジオキサン等のエーテル類；トルエン、キシレン、ベンゼン等の芳香族炭化水素類；塩化メチレン、クロロホルム、二塩化エチレン等のハロゲン含有化合物等を挙げることができる。溶媒の使用量は、溶媒の種類、アルコールの種類、触媒の種類等に応じて適宜設定すれば良い。

#### 【0069】

##### 4. グリコール酸エステルまたはグリコール酸の精製

上記の反応後は、反応系から触媒を分離した後、生成したグリコール酸エステルを回収すれば良い。触媒の分離方法は、公知の方法に従えば良い。例えば、反応系が触媒（固形分）と反応生成物（液状成分）からなる場合は、ろ過、遠心分

離等の公知の固液分離方法を用いて触媒と反応生成物を分離することができる。

#### 【0070】

上記反応により得られた溶液には、主生成物としてグリコール酸エステルが含まれ、場合によっては、未反応の原料である 1 級アルコールおよびエチレングリコールが含まれる。更に、反応溶液には、副生成物として水が含まれ、場合によっては、1 級アルコール由来のカルボン酸エステル(例えば 1 級アルコールとしてメタノールを使用した場合には、ギ酸メチルなど)、シュウ酸エステル、加水分解生成物であるグリコール酸、シュウ酸、シュウ酸モノエステルなどが含まれる。

#### 【0071】

このような反応溶液から目的物であるグリコール酸エステルを単離する方法として、先ず 1 級アルコールおよび水を留去した後、グリコール酸エステルを蒸留により分離する方法を容易に実施可能な方法として例示できる。グリコール酸エステルを蒸留すると、未反応のエチレングリコールは、蒸留ボトムに含まれる。この時回収された 1 級アルコールおよびグリコール酸エステルを含む蒸留ボトムは、グリコール酸エステルを製造する時の原料として再利用することができる。

#### 【0072】

ただし、グリコール酸エステルとシュウ酸エステルは沸点が近いので、蒸留により分離することは、容易ではない。例えば、グリコール酸メチルの沸点は、151℃であり、シュウ酸ジメチルの沸点は、164℃である。エチレングリコールと 1 級アルコールとを反応させた場合に生じるシュウ酸エステルは、グリコール酸エステルに対して 10 モル% 以下程度と少ないので、用途によっては問題とならない場合もある。しかしながら、ポリグリコール酸などへのポリマー原料として用いる場合などには、少量のシュウ酸類が含まれると、高分子量のポリグリコール酸が得られないことがある。このような場合には、シュウ酸エステルを何らかの方法で除去することが必要となる。

#### 【0073】

従って、シュウ酸エステルは、必要に応じて除去すればよい。シュウ酸エステルおよびまたはシュウ酸を含むグリコール酸エステルの精製方法として、例えば

、(A)金属塩および/またはアンモニウム塩を添加し、生成するシュウ酸金属塩および/またはシュウ酸アンモニウム塩を分離する方法、(B)アンモニアを添加し、生成するオキサミド酸エステルおよび/またはオキサミドを分離する方法、(C)陰イオン交換樹脂を用いてシュウ酸を樹脂に吸着させる方法などを例示することができる。以下に、精製方法(A)および(B)について説明する。上記の精製方法(A)～(C)の方法は、併用してもよい。以下の精製方法(A)～(C)は、加水分解工程の前後いずれに行ってもよい。

#### 【0074】

##### 精製方法(A)

上記精製方法(A)は、金属塩および/またはアンモニウム塩を添加し、生成するシュウ酸金属塩および/またはシュウ酸アンモニウム塩を分離する方法である。以下、酸素酸化後または加水分解後の反応混合物を「粗生成物」ということがある。

#### 【0075】

精製方法(A)において用いる金属塩およびアンモニウム塩は、水、低級アルコール(例えば、メタノール、エタノールなど)、これらの混合溶媒に対して可溶性の塩である限り特に制限されない。アンモニウム塩よりも金属塩を好適に用いることができる。金属塩は、錯塩であってもよい。

#### 【0076】

金属塩としては、例えば、水酸化物、カルボン酸塩、炭酸塩、アルコキシド、ハロゲン化物、1,3-ジケトン塩などを例示することができる。カルボン酸塩としては、例えば、ギ酸、酢酸、プロパン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、ラウリン酸、2-ヘキシルドデカン酸などの炭素数1～16程度脂肪酸の塩；グリコール酸、乳酸などのヒドロキシカルボン酸の塩などを例示することができる。アルコキシドとしては、メトキシド、エトキシド、イソプロポキシド、n-ブトキシドなどの炭素数1～4程度の脂肪族アルコキシド；フェノキシドなどの芳香族アルコキシドなどを例示することができる。ハロゲン化物としては、フッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物などを例示することができる。1,3-ジケトン塩としては、アセチルアセトナト塩



などを例示することができる。金属塩としては、グリコール酸塩、酢酸塩、2-エチルヘキサン酸塩などのカルボン酸塩；水酸化物；アセチルアセトナト塩などが好ましく、グリコール酸塩などが特に好ましい。

#### 【0077】

金属塩に含まれる金属イオンとしては、シュウ酸と塩を形成した時に、水、低級アルコール(例えば、メタノール、エタノール)、これらの混合溶媒に対する溶解度が低く、析出しやすいイオンが好ましい。金属塩に含まれる金属イオンとしては、例えば、 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Rb}^+$ 、 $\text{Cs}^+$ などのアルカリ金属イオン； $\text{Be}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Br}^{2+}$ 、 $\text{Ra}^{2+}$ などのアルカリ土類金属イオン； $\text{Ti}^{4+}$ 、 $\text{V}^{5+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^+$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ などの遷移金属イオン； $\text{La}^{3+}$ 、 $\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Ce}^{4+}$ 、 $\text{Pr}^{3+}$ 、 $\text{Pr}^{4+}$ 、 $\text{Nd}^{2+}$ 、 $\text{Nd}^{3+}$ 、 $\text{Nd}^{4+}$ 、 $\text{Pm}^{3+}$ 、 $\text{Sm}^{2+}$ 、 $\text{Sm}^{3+}$ 、 $\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Gd}^{2+}$ 、 $\text{Gd}^{3+}$ 、 $\text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{Tb}^{4+}$ 、 $\text{Dy}^{2+}$ 、 $\text{Dy}^{3+}$ 、 $\text{Dy}^{4+}$ 、 $\text{Ho}^{3+}$ 、 $\text{Er}^{3+}$ 、 $\text{Tm}^{2+}$ 、 $\text{Tm}^{3+}$ 、 $\text{Yb}^{2+}$ 、 $\text{Yb}^{3+}$ 、 $\text{Lu}^{3+}$ などのランタノイドイオンなどを例示することができる。金属イオンとしては、アルカリ土類金属イオンおよびランタノイドイオンが好ましい。

#### 【0078】

金属塩としては、グリコール酸マグネシウム、酢酸亜鉛、酢酸カルシウム、水酸化カルシウム、水酸化ナトリウム、ニッケル2-エチルヘキサン酸、トリス(アセチルアセトナト)ランタンなどを好適に使用できる。

#### 【0079】

アンモニウム塩としては、例えば、酢酸アンモニウム、炭酸アンモニウムなどを例示でき、炭酸アンモニウムなどが好ましい。

#### 【0080】

金属塩とアンモニウム塩の添加量は、特に制限されないが、添加量の下限は、シュウ酸エステルとシュウ酸の総量に対して、通常0.1当量以上程度であり、好ましくは0.5当量以上程度であり、より好ましくは1当量以上程度である。金属塩とアンモニウム塩の添加量の上限は、シュウ酸エステルとシュウ酸の総量に対して、通常50当量以下程度、好ましくは10当量以下程度、より好ましくは5当量以下程度である。

#### 【0081】

金属塩とアンモニウム塩は、水、メタノール、エタノールなどの低級アルコール；アセトンなどのケトン類；トルエン、キシレンなどの芳香族系有機溶媒；これらの混合溶媒などに溶解させた溶液として粗生成物に添加してもよい。粗生成物が、既に、水、低級アルコールなどを含んでいる場合には、金属塩とアンモニウム塩は、固体のまま添加することも可能であるが、溶液として添加する方が好ましい。

#### 【0082】

混合物Aに含まれる水の含有量は、特に制限されない。混合物A中の水の含有量の下限は、シュウ酸エステルとシュウ酸の総量に対して1当量以上程度、好ましくは5当量以上程度である。水の含有量の上限は、シュウ酸エステルとシュウ酸の総量に対して、通常500当量以下程度、好ましくは200当量以下程度である。上記範囲とすることにより、シュウ酸金属塩および/またはシュウ酸アンモニウム塩がより容易に生成し、且つ、後工程における水の除去が比較的経済性よく実施できる。

#### 【0083】

溶媒として用いる低級アルコールとしては、炭素数1～8程度、好ましくは炭素数1～4程度の1級アルコールを例示することができる。具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノールなどを例示することができる。

#### 【0084】

金属塩および/またはシュウ酸塩を添加および混合する時には、シュウ酸の金属塩/アンモニウム塩が生成しやすいように通常加熱する。混合温度は、シュウ酸塩が生成する限り特に制限されないが、通常20～120℃程度であり、40～90℃程度が好ましい。

#### 【0085】

混合時間は、シュウ酸塩が十分に生成し、本発明の効果が奏される限り特に制限されず、粗生成物の量、粗生成物の組成などに応じて適宜設定することができる。混合時間は、通常0.1～5時間程度、好ましくは0.5～3時間程度である。

#### 【0086】

混合は、空气中などの酸化雰囲気下において行ってもよいが、窒素、希ガス（ヘリウム、アルゴンなど）などの不活性雰囲気下で行うのが好ましい。

#### 【0087】

粗生成物に金属塩またはアンモニウム塩を添加すると、シュウ酸の方がグリコール酸より強酸であるので、シュウ酸エステルがシュウ酸を経て選択的に金属塩また酸アンモニウム塩を形成する。しかも、金属塩およびアンモニウム塩の添加量を粗生成物に含まれるシュウ酸エステルおよびシュウ酸に対して1当量以上程度とすると、ほぼ定量的にシュウ酸エステルおよびシュウ酸をその金属塩またはアンモニウム塩に変換することができる。特に、アルカリ土類、ランタノイドなどの金属塩を添加した場合には、生成するシュウ酸塩の溶解度が低く、沈殿として析出するので、濾別、遠心分離などの公知の固液分離手段により容易に分離することができる。

#### 【0088】

また、生成したシュウ酸金属塩およびシュウ酸アンモニウム塩が、水、アルコールなどの有機溶媒およびそれらの混合溶媒に対してある程度の溶解性を示す場合であっても、シュウ酸金属塩およびシュウ酸アンモニウム塩は不揮発性であるので、蒸留によって容易に分離することができる。

#### 【0089】

##### 精製方法(B)

上記精製方法(B)は、粗生成物にアンモニアを添加し生成するオキサミド酸エステルおよびオキサミドを分離する方法である。上記精製方法(B)では、粗生成物にアンモニアを添加するとシュウ酸エステルが加水分解によって、オキサミド酸エステルまたはオキサミドが生成する。

#### 【0090】

アンモニアの添加量は、特に制限されないが、粗生成物中に含まれるシュウ酸ジエステルに対してモル比（アンモニア／シュウ酸ジエステル）が、1～10程度、好ましくは1～5程度、更に好ましくは1.2～3程度である。前記範囲とすることにより、より確実にシュウ酸ジエステルを除去できる。または、グリコール酸エステルを高収率で精製することができる。

## 【0091】

加安分解の反応温度は、オキサミド酸エステルまたはオキサミドが生成する限り特に制限されないが、通常0～100℃程度、好ましくは30～60℃程度である。

## 【0092】

粗生成物へアンモニアを添加する際の圧力や添加速度は、特に制限されるものではない。圧力は常圧でも加圧でも差し支えなく、また添加速度は反応温度が上記範囲に維持される速度であればよい。前記混合物へのアンモニアの添加は、例えば攪拌機を備えた通常の反応器で、液体アンモニア又はアンモニア溶液（アルコール等の反応に不活性な溶媒にアンモニアを溶解させた溶液）を前記混合物へ滴下するか、アンモニアガス又は希釈アンモニアガス（窒素ガス等の反応に不活性な気体で希釈されたアンモニアガス）を前記混合物へ直接吹き込むことによって行われる。

## 【0093】

前記の加安分解によって生成したオキサミドは非揮発性でしかも難溶性であるので、蒸留、濾過、遠心分離などの公知の固液分離方法により容易にグリコール酸エステルと分離できる。また、オキサミド酸エステルも蒸留により容易にグリコール酸エステルと分離できる。

## 【0094】

上記の方法などによりシュウ酸エステルを除去した後、グリコール酸エステルを蒸留することにより、より高純度のグリコール酸エステルを高収率で分離精製することができる。前述の通り、グリコール酸エステルの蒸留に先立って、1級アルコールおよび水を留去しておくことが、通常好ましい。グリコール酸エステルの蒸留は、公知の方法を用いることができ、例えば、バッチ式蒸留装置として、仕込み釜、精留部、コンデンサー部などを備えた還流を行える通常の装置を用いることができる。蒸留により得られるグリコール酸エステル中のシュウ酸類（シュウ酸、シュウ酸エステル、シュウ酸金属塩、シュウ酸アンモニウム、オキサミドなど）の含有量は、全体で10ppm以下程度にまで低減することができる。

## 【0095】

上記の方法などによりシュウ酸エステルおよびシュウ酸を除去し、水およびアルコールを留去し、更に蒸留することにより得られたグリコール酸エステルであっても、未反応原料の1級アルコールとエチレングリコール、更に生成水を含有する場合がある。前記グリコール酸に含まれる1級アルコールは、通常1重量%以下程度であり、精製条件によっては0.2重量%以下程度とすることができる。また、エチレングリコールの含有量は、通常1重量%以下程度であり、精製条件によっては1000重量ppm以下程度とすることができる。水の含有量は、通常1重量%以下程度であり、精製条件によっては0.2重量%以下程度とすることができる。なお、シュウ酸エステルの除去を行わずに蒸留精製したグリコール酸エステルにおけるシュウ酸エステルの含有量は、通常0.1重量%以上、より正確には0.1~2重量%程度である。

#### 【0096】

本発明では、上記のような方法により得られたグリコール酸エステルを、ポリグリコール酸の原料として用いる。

#### 【0097】

##### 5. グリコール酸エステルの加水分解

次に、酸素酸化により得られたグリコール酸エステルを加水分解し、グリコール酸を得る。加水分解工程は、上記の精製を行った後でもよい。加水分解により、グリコール酸エステルに不純物として含まれるシュウ酸ジメチルおよびエチレングリコールは、シュウ酸、メタノールおよびエチレングリコールとなる。シュウ酸とメタノールは、蒸留などの公知の精製方法により、容易に除去することができる。

#### 【0098】

グリコール酸エステルの加水分解は、原料として、(i)1,2-ジオールまたは(ii)1,2-ジオールと1級アルコールとを、担持型金属触媒存在下、酸素と反応させることにより得られたグリコール酸エステルを用いる限り特に制限されず、公知の条件を適用することができる。

#### 【0099】

例えば、グリコール酸エステルを水の共存下で反応蒸留することにより加水分

解する方法を例示することができる。この方法を用いると、グリコール酸エステルを気液接触により加水分解することによってグリコール酸を得ると共に、副生成物であるアルコール（以下、副生アルコールと記す）を系外に留去することができる。

#### 【0100】

水とグリコール酸エステルとのモル比（水／グリコール酸エステル）は、反応蒸留の反応条件等に応じて決定すればよく、特に限定されるものではないが、通常 1／1～20／1 程度であり、より好ましくは 3／1～10／1 程度である。

#### 【0101】

グリコール酸エステルの加水分解反応は、平衡反応である。従って、副生アルコールを系外に除去することにより、平衡が生成系側に偏って加水分解が進行し、グリコール酸が生成する。

#### 【0102】

上記加水分解は、より一層反応を促進させるために、必要に応じて、酸の存在下で反応蒸留することができる。このような酸は、特に限定されず、従来公知の均一系酸触媒や不均一系酸触媒などを用いることができる。具体的には、例えば、塩酸、硫酸、リン酸等の無機酸；酢酸等の有機酸；活性アルミナ、シリカーアルミナ、ゼオライト等の固体酸；等が挙げられる。これら酸は、一種類のみを用いてもよく、また、二種類以上を併用してもよい。グリコール酸エステルに酸を添加する方法は、特に限定されるものではない。また、上記酸として、グリコール酸を用いることもできる。目的物であるグリコール酸を酸として用いた場合には、高純度のグリコール酸をより一層簡単にかつ安価に製造することができる。

#### 【0103】

前記の反応蒸留を行った後、水を留去するために、必要に応じて、水と共沸組成物を形成する有機溶媒（共沸剤）の存在下で反応蒸留することができる。有機溶媒は、特に限定されず、例えば、シクロヘキサン、酢酸 n-プロピル等が挙げられる。有機溶媒の存在下で反応蒸留を行った後、共沸組成物を形成して水を留去することにより、即ち、共沸脱水操作を行うことにより、より一層高純度かつ高濃度のグリコール酸を製造することができる。

## 【0104】

反応蒸留装置は、特に限定されず、例えば、装置内に気相部が存在し、生成した副生アルコール（低沸点成分）が該気相部へ連続的に分離・除去され得る構造を備えていればよい。反応蒸留装置としては、例えば、一般的に用いられている各種蒸留装置、より具体的には、多段式蒸留塔等の回分式（バッチ式）蒸留装置または連続式蒸留装置が好適である。つまり、グリコール酸エステルの反応蒸留は、必要に応じて、連続的に実施することができる。

## 【0105】

反応蒸留装置が多段式蒸留塔である場合における該蒸留塔の段数、並びに、反応温度や反応圧、液の滞留時間、還流比、および液のホールドアップ量等の反応条件（操作条件）は、実験的または理論的に、例えば、副生アルコールと共に留去される水の量が過度にならない程度（過度に水が留去されない程度）の段数並びに反応条件とすればよく、特に限定されるものではない。但し、段数や還流比を極端に小さくすると、反応効率が低下し、グリコール酸を効率的に製造することが困難となるおそれがある。また、段数や還流比を極端に大きくすると、本発明にかかる製造方法を例えば工業的に実施する上で、装置（設備）が過大となるので、経済的に不利である。

## 【0106】

上記多段式蒸留塔としては、塔頂（最上段）と塔底（最下段）とを除いた段数が3段以上の蒸留塔が好ましい。このような蒸留塔としては、例えば、ラシヒリング、ポールリング、インタロックスサドル、ディクソンパッキング、マクマホンパッキング、スルーザーパッキング等の充填物が充填された充填塔；泡鐘トレイ、シーブトレイ、バルブトレイ等のトレイ（棚段）を使用した棚段塔等、一般に用いられている蒸留塔が好適である。また、棚段と充填物層とを併せ持つ複合式の蒸留塔も採用することができる。上記の段数とは、棚段塔においては棚段の数を示し、充填塔においては理論段数を示す。

## 【0107】

反応蒸留装置として回分式蒸留装置を用いて、上記の反応蒸留を実施する際には、グリコール酸エステル、水、および、必要に応じて酸および／または有機溶

媒を該装置の蒸発缶に仕込んだ後、該混合液を反応温度（蒸留温度）に加温し、副生アルコールを該装置の塔頂から留去しながら加水分解を進行させる。これにより、グリコール酸を含む水溶液が蒸発缶に残る。

#### 【0108】

また、反応蒸留装置として連続式蒸留装置を用いて、上記の反応蒸留を実施する際には、例えば、グリコール酸エステル、水、および必要に応じて酸および／または有機溶媒を含む混合液を該装置の中段部（塔底と塔頂とを除いた中間部分の段）に連続的に供給しながら該混合液を反応蒸留し、副生アルコールを該装置の塔頂から連続的に留去する一方、グリコール酸を含む水溶液を該装置の塔底から連続的に抜き出す。連続式蒸留装置に対するグリコール酸エステル、水、酸および有機溶媒の供給方法は、特に限定されるものではなく、これら成分をそれぞれ別個に該装置に供給してもよい。つまり、これら成分の該装置における供給段は、互いに異なる段であってもよい。

#### 【0109】

但し、反応蒸留が効率的に行われるように、これら成分における沸点のより低い成分の供給段の方が、沸点のより高い成分の供給段よりも下段側となるように設定することが望ましい。また、酸を用いる場合においては、酸の存在する領域（段）が多い程、グリコール酸エステルと酸との接触頻度が増し、反応効率が良好となる。このため、酸は、連続式蒸留装置におけるできるだけ上部の段に供給することが好ましい。さらに、上記各成分は、液状で供給してもよく、ガス状で供給してもよく、或いは、気液混合状態で供給してもよい。尚、酸が固体酸（不均一系酸触媒）である場合には、該酸を例えば充填物の一部または全部に代えて連続式蒸留装置に予め保持（充填）しておけばよい。また、副生アルコールを系外に容易に除去するために、連続式蒸留装置の下部からグリコール酸エステル、グリコール酸等に対して不活性な気体（窒素ガス等）を導入することもできる。

#### 【0110】

反応蒸留における反応条件は、グリコール酸エステルの種類等に応じて設定すればよく、特に限定されるものではないが、反応温度は、副生アルコールの沸点以上、かつ、水の沸点以下であることが望ましい。反応温度が副生アルコールの



沸点未満である場合には、該副生アルコールを効率的に留去することができない。一方、反応温度が水の沸点を越える場合には、過度に水が留去されてしまうので、反応蒸留を効率的に実施することができない。また、グリコール酸エステル、グリコール酸の分解反応等の副反応を引き起こすおそれがある。尚、酸が無機酸や有機酸（均一系酸触媒）である場合には、該酸は、蒸留等の公知の方法を用いることによりグリコール酸から分離・回収すればよい。

#### 【0111】

上記反応蒸留によって、グリコール酸エステルを加水分解してグリコール酸を得る場合には、副生成物が実質的に副生アルコールだけである。副生アルコールは留去するので、グリコール酸の分離・精製を容易に行うことができる。上記の方法によると、高純度のグリコール酸が水溶液の状態で得られる。

#### 【0112】

得られたグリコール酸水溶液は、所望の形態に応じて、更に加工してもよい。例えば、(1)高濃度(例えばグリコール酸70重量%程度以上)の水溶液となるように濃縮する方法、(2)晶析、ろ過および乾燥などの工程を経てグリコール酸結晶固体とする方法などの方法などを例示することができる。

#### 【0113】

グリコール酸水溶液の濃縮方法としては、例えば、加水分解工程後のグリコール酸水溶液をそのまま加熱して水を留去する方法などを例示することができる。濃縮時には、必要に応じて減圧としてもよい。

#### 【0114】

グリコール酸の晶析方法としては、例えば、グリコール酸固体が析出し始めるまで加熱しながら水を留去した後、室温付近まで冷却することにより晶析させる方法を例示することができる。得られた結晶は、ろ過などの公知の固液分離法により容易に分離することができる。

#### 【0115】

また、有機溶媒を用いて共沸脱水操作を行うことによって水を留去した場合に、より一層高純度かつ高濃度のグリコール酸が得られる。

#### 【0116】

本発明では、上記のような方法により得られたグリコール酸を、ポリグリコール酸の原料として用いる。

【0117】

## II. ポリグリコール酸の製造

本発明におけるポリグリコール酸とは、グリコール酸骨格が3以上繰り返しながらったポリエステル構造を有する高分子化合物を意味する。本発明のポリグリコール酸の分子量は、用途などにより適宜選択することができ、通常200～100000程度である。本発明のポリグリコール酸には、比較低分子量のポリグリコール酸、所謂グリコール酸オリゴマーも含まれる。

【0118】

本発明における重縮合とは、グリコール酸エステルおよび/またはグリコール酸が、分子間の反応により脱アルコール縮合または脱水縮合により縮合重合し、ポリグリコール酸などの高分子量の重合体を生成する反応を意味する。

【0119】

## II-①グリコール酸エステルまたはグリコール酸を重縮合することによるポリグリコール酸製造方法

本発明は、上記の項 I に記載した方法により得たグリコール酸エステルおよび/またはグリコール酸を重縮合することによって高分子量のポリグリコール酸を製造する方法を含む。

【0120】

より具体的には、エチレングリコールと1級アルコールとを原料とし、担持型金属触媒存在下、酸素酸化によって得られたグリコール酸エステルを重縮合することによりポリグリコール酸を製造する方法を含む。また、以下の工程を有するポリグリコール酸を製造する方法を含む。

- (1)エチレングリコールと1級アルコールとを原料とし、担持型金属触媒存在下、酸素酸化によりグリコール酸エステルを製造する工程、
- (2)上記工程(1)において得られたグリコール酸エステルを加水分解する工程、および
- (3)上記工程(2)において得られたグリコール酸を含む生成物を用いて重縮合する

工程。

### 【0121】

上記工程(2)において得られた生成物には、グリコール酸はもとより、グリコール酸エステルなどのポリグリコール酸を形成できる化合物が含まれていてもよい。例えば、工程(2)における未反応のグリコール酸エステルが含まれていてもよく、工程(2)において得られた生成物に別途、グリコール酸エステルなどのポリグリコール酸を形成できる化合物を添加してもよい。また、グリコール酸エステルの一部を加水分解してグリコール酸とし、グリコール酸エステルとグリコール酸とを含む混合物を用いて重縮合させてポリグリコール酸を得ることもできる。

グリコール酸とグリコール酸エステルとの比は、特に制限されないが、グリコール酸に対するグリコール酸エステルの重量比は、通常1:0.1~10程度、好ましくは1:0.2~8程度である。

### 【0122】

ポリグリコール酸の製造条件は、原料として、上記の項Iの方法により得たグリコール酸エステルおよび/またはグリコール酸を用いる限り特に制限されず、重縮合時の反応条件などは、所望の分子量などに応じて公知の条件を適用することができる。

### 【0123】

前記II-①のポリグリコール酸の製造方法により得られるポリグリコール酸の重量平均分子量は、特に制限されず、溶媒の有無、溶媒の種類、触媒の種類および量、反応温度、反応時間、留出した溶媒の処理方法等を変えることにより種々のものを得ることができる。ポリグリコール酸の重量平均分子量は、用途などに応じて適宜選択することができる。例えば、フィルム、シート、成形材料などのガスバリアー性や機械的強度などを必要とする材料として用いる場合のポリグリコール酸の重量平均分子量は、通常5000~1000000程度であり、好ましくは10000~700000程度である。後述する「ポリグリコール酸を重縮合することにより、より高分子のポリグリコール酸の製造方法」において原料として用いる場合には、重量平均分子量は、通常200~150000程度が好ましく、1000~100000程度がより

好ましい。

#### 【0124】

上記の項Iの方法により得られたグリコール酸またはグリコール酸エステルには、重合を停止させるような不純物(例えば、メトキシ酢酸類、ジグリコール酸類、シュウ酸類等)の含有量が低いので、高分子量のポリグリコール酸を得やすい。

#### 【0125】

用いるグリコール酸アルキルエステルとしては、アルキル基の炭素原子数が1～4のものが好ましい。好適なグリコール酸アルキルエステルの具体例として、グリコール酸メチル、グリコール酸エチル、グリコール酸n-プロピル、グリコール酸イソプロピル、グリコール酸n-ブチル、グリコール酸イソブチル、グリコール酸t-ブチルなどを挙げることができる。グリコール酸メチルおよびグリコール酸エチルが、脱アルコール性が容易であるので、特に好ましい。グリコール酸アルキルエステルは、単独または2種以上を組み合わせ使用することができる。

#### 【0126】

ポリグリコール酸の原料として、グリコール酸アルキルエステルの他に、モノマーを含んでいてもよい。モノマーとしては、例えば、シュウ酸エチレン、ラクチド、ラクトン類(例えば、 $\beta$ -プロピオラクトン、 $\beta$ -ブチロラクトン、ピバロラクトン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン、 $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトン)、トリメチレンカーボネート、及び1,3-ジオキサンなどの環状モノマー；乳酸、グリコール酸、3-ヒドロキシプロパン酸、3-ヒドロキシブタン酸、4-ヒドロキシブタン酸、6-ヒドロキシカプロン酸などのヒドロキシカルボン酸またはそのアルキルエステル；エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオールなどの脂肪族ジオールと、コハク酸、アジピン酸等の脂肪族ジカルボン酸またはそのアルキルエステルとの実質的に等モルの混合物；またはこれらの2種以上を加えることができる。モノマーの添加量は、所望の物性を有するポリグリコール酸が得られる範囲内であれば、特に限定されない。

## 【0127】

グリコール酸エステルおよび/またはグリコール酸の重縮合反応においては、触媒を使用しても良い。触媒を用いる場合には、反応速度を大きくすることができる。使用する触媒は、特に制限されず、公知のものを使用できる。例えば、周期表Ⅱ、Ⅲ、Ⅳ、Ⅴ族の金属、その酸化物あるいはその塩等があげられる。具体的には、錫末、チタン、亜鉛末、アルミニウム、マグネシウム、ゲルマニウム等の金属；チタニウムイソプロポキサイド、チタニウムテトラブトキサイド等の上記金属の金属アルコキサイド；酸化錫(酸化第一錫、酸化第二錫)、酸化アンチモン、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化チタン、酸化ゲルマニウム、酸化鉛等の金属酸化物；塩化第一錫、塩化第二錫、臭化第一錫、臭化第二錫、フッ化アンチモン、塩化亜鉛、塩化マグネシウム、塩化アルミニウム、塩化チタン、塩化ゲルマニウム等の金属ハロゲン化物；硫酸錫、硫酸亜鉛、硫酸アルミニウム等の硫酸塩；炭酸マグネシウム、炭酸亜鉛等の炭酸塩；酢酸錫(酢酸第一錫、酢酸第二錫)、オクタン酸錫、乳酸錫、酢酸亜鉛、酢酸アルミニウム等の有機カルボン酸塩；トリフルオロメタンスルホン酸錫、トリフルオロメタンスルホン酸亜鉛、トリフルオロメタンスルホン酸マグネシウム、メタンスルホン酸錫、p-トルエンスルホン酸錫等の有機スルホン酸塩などがあげられる。その他、ジブチルチンオキサイド、テトラフェニルスズ等の上記金属の有機金属酸化物；ジエチル亜鉛等の上記金属のアルキル金属；ダウエックス、アンバーライト等のイオン交換樹脂等が挙げられる。触媒は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。触媒としては、錫化合物、チタン化合物が好ましい。触媒の使用量は、特に制限されるものではないが、使用するグリコール酸エステルの通常0.0001～10重量%程度であり、経済性を考えると0.001～2重量%程度が好ましい。上記のような範囲とすることによって、より確実に重合時間を短縮することができる。または、ポリマーが着色することなく生成する。

## 【0128】

これらの触媒を使用する場合には、公知の着色防止剤を添加してもよい。着色防止剤としては、例えばリン化合物などを例示することができる。リン化合物としては、例えば、リン酸、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリフ

エニル、ポリリン酸モノエチルエステル、ポリリン酸ジエチルエステル、ピロリン酸、ピロリン酸トリエチル、ピロリン酸ヘキサメチルアミド、亜リン酸、亜リン酸トリエチル、亜リン酸トリフェニル等を挙げることができる。これらのリン化合物は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせで使用することができる。リン化合物の添加量は、特に制限されるものではないが、リン原子を基準とし触媒の金属原子1当量に対して、通常0.1~10当量、好ましくは0.3~3当量程度である。上記範囲とすることにより、より確実に着色を防止することができる。または、より確実に、重縮合反応を阻害することなく着色を防止することができる。リン化合物は、そのまま、あるいは適当な液体に溶解ないしは分散して反応系に添加することができる。リン化合物の添加は、一括でも分割でもよい。リン化合物は、実質的に重縮合反応が完結するまでの間であれば、いずれの時期に反応系に添加してもよい。

#### 【0129】

グリコール酸エステルからポリグリコール酸を生成する反応は、脱アルコール縮合反応であるので、生成したアルコールを除去しながら反応を行うのが好ましい。また、グリコール酸からポリグリコール酸を生成する反応は、脱水反応であるので、生成した水を除去しながら反応を行うのが好ましい。生成した水またはアルコールを除去する方法は、特に制限されるものではなく、公知の方法を適用することができる。例えば、反応系に窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガスを通して水またはアルコールを除去する方法；減圧下で反応させることにより水またはアルコールを除去する方法；有機溶媒の存在下で反応を行い、有機溶媒と生成する水またはアルコールとを共沸させて留出させる方法などを例示することができる。また、不活性ガス気流下、減圧にして水またはアルコール除去してもよい。

#### 【0130】

グリコール酸エステルまたはグリコール酸の重縮合反応は、溶媒の存在下で実施することが好ましいが、溶媒を使用しなくともよい。有機溶剤中で反応させる場合には、グリコール酸エステルの脱アルコール縮合反応またはグリコール酸の脱水縮合反応を有機溶媒中で行ない、生成した水またはアルコールを該有機溶媒

と共に反応系外に留出させてもよい。更に、前記のように水またはアルコールと有機溶媒とを反応系外に留出させるとともに、留出した有機溶媒と共存する水またはアルコール量以下の水またはアルコールを含有する有機溶媒を追加溶媒として反応系に挿入しながら反応してもよい。

### 【0131】

重縮合反応において使用する有機溶媒は、生成する水またはアルコールと共沸する溶媒が好ましいが、共沸しないものでもよい。また、生成する水またはアルコールと分液する溶媒でも、分液しない溶媒でもよい。有機溶媒の具体例として、例えば、トルエン、キシレン、メシチレン等の炭化水素系溶媒；クロロベンゼン、プロモベンゼン、ヨードベンゼン、ジクロロベンゼン、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン、p-クロロトルエン等のハロゲン系溶媒；3-ヘキサノン、アセトフェノン、ベンゾフェノン等のケトン系溶媒；ジブチルエーテル、アニソール、フェネトール、o-ジメトキシベンゼン、p-ジメトキシベンゼン、3-メトキシトルエン、ジベンジルエーテル、ベンジルフェニルエーテル、メトキシナフタレン等のエーテル系溶媒；フェニルスルフィド、チオアニソール等のチオエーテル溶媒；安息香酸メチル、フタル酸メチル、フタル酸エチル等のエステル系溶媒；無置換ジフェニルエーテル、アルキル置換ジフェニルエーテル(例えば4-メチルフェニルエーテル、3-メチルフェニルエーテル、3-フェノキシトルエン等)、ハロゲン置換ジフェニルエーテル(4-プロモフェニルエーテル、4-クロロフェニルエーテル、4-プロモジフェニルエーテル、4-メチル-4'-プロモジフェニルエーテル等)、アルコキシ置換ジフェニルエーテル(4-メトキシジフェニルエーテル、4-メトキシフェニルエーテル、3-メトキシフェニルエーテル、4-メチル-4'-メトキシジフェニルエーテル等)、環状ジフェニルエーテル(ジベンゾフラン、キサントレン等)等のジフェニルエーテル系溶媒；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコールなどのポリアルキレングリコールが挙げられる。があげられる。これらの溶媒は、1種を単独で用いても、2種以上を混合溶媒として用いてもよい。アルキルアリアルエーテル系溶媒およびジフェニルエーテル系溶媒が特に好ましい。ポリアルキレングリコールモノエーテルの具体例として、例えばポリエチレングリコー

ルモノプロピルエーテル、ポリエチレングリコールモノブチルエーテル、ポリエチレングリコールモノヘキシルエーテル、ポリエチレングリコールモノオクチルエーテル、ポリエチレングリコールモノデシルエーテル、ポリエチレングリコールモノラウリルエーテルなどのポリエチレングリコールモノアルキルエーテル、または前記の化合物においてエチレンオキシ基をプロピレンオキシ基またはブチレンオキシ基に代えたポリプロピレングリコールモノアルキルエーテルまたはポリブチレングリコールモノアルキルエーテルを含むポリアルキレングリコールモノアルキルエーテルが挙げられる。これらの溶媒の使用量は、特に制限されず、得られるポリマーの濃度が、通常10～80重量%程度である。

#### 【0132】

グリコール酸またはグリコール酸エステルの重縮合反応において、生成した水またはアルコールを反応系外に有機溶媒を用いて留出させる好ましい手段として、有機溶媒と水またはアルコールとを共沸させて留出させる方法が挙げられる。留出させた有機溶媒は、吸着剤などにより溶解している水またはアルコールの少なくとも一部を除去したり、蒸留等により水またはアルコール量を低下させた後、反応系に戻しても良い。また共沸により留出した有機溶媒の代わりに、新たな水またはアルコール量の低い有機溶媒を挿入しても良い。また反応の始めの部分で水またはアルコールを減圧により除去し、その後に有機溶媒を含む反応混合物より有機溶媒の一部を除去することにより、反応混合物の水またはアルコール量を所定の値とすることもできる。

#### 【0133】

また、他の実施態様としては、過剰の溶媒を予め挿入しておき、単に溶媒を抜き出すのみで水またはアルコールを除く方法；反応溶媒を他の溶媒を用いて乾燥する方法等なども含まれる。またさらに変形として、反応溶媒自体は液状のまま水またはアルコールを除去してもよい。また、本発明の反応温度については、溶媒が水またはアルコールと共沸するために、沸点が低下したとしても所定の温度で行われればよい。

#### 【0134】

グリコール酸またはグリコール酸エステルの重縮合反応においては、吸着剤な



どを用いて生成した水またはアルコールを有機溶剤から除去することによって、平均分子量の高いポリヒドロキシカルボン酸を得やすくなる。このような吸着剤としては、例えば、モレキュラーシーブ 3 A、モレキュラーシーブ 4 A、モレキュラーシーブ 5 A、モレキュラーシーブ 13 X 等のモレキュラーシーブ類があげられる。

#### 【0135】

グリコール酸またはグリコール酸エステルの重縮合反応の温度は、ポリマーの生成速度および生成したポリマーの熱分解速度を考慮して適宜設定することができ、通常 80～220℃程度であり、好ましくは 110～200℃程度である。縮合反応は、通常、常圧下に使用する有機溶媒の留出温度で行われる。反応温度を好ましい範囲にするために高沸点の有機溶媒を用いる場合には、減圧下で行っても良い。一方、低沸点の有機溶媒を用いる場合には、加圧下で行っても良い。

#### 【0136】

反応時間は、所望の分子量のポリグリコール酸が得られる限り特に制限されず、用いるモノマー、触媒、溶媒などに応じて適宜決定することができる。反応時間は、通常 1～60 時間程度であり、好ましくは 2～48 時間程度である。

#### 【0137】

前記の温度範囲とすることにより、より確実に重縮合反応が適度な速度で進行する。または、より確実に、無色のポリグリコール酸を得ることができる。重縮合温度は、反応中一定である必要はなく、グリコール酸アルキルエステルまたはグリコール酸の高分子量への転化とともに、徐々に昇温させていくような変温条件でも構わない。

#### 【0138】

グリコール酸またはグリコール酸エステルの重縮合反応は、系外から水分が入らないように、不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましく、不活性ガスで置換しながら又は不活性ガスでバブリングしながら行っても良い。前記の縮合反応は、連続操作でも回分操作でも行うことができる。また溶媒の脱水、脱アルコール、溶媒の装入も連続操作でも回分操作でも行うことができる。

#### 【0139】

重縮合反応終了後、所望のポリグリコール酸を得る処理方法は、公知の方法を適用することができる。例えば、反応液に溶媒を加え攪拌しながら除冷し、ポリグリコール酸を晶析し、その結晶を酸で洗うなどして触媒量を10ppm以下にした後、中和し、濾過、乾燥する方法などを例示することができる。

#### 【0140】

アルコールが副生する場合には、アルコールを回収して、グリコール酸エステルの製造工程において原料として再利用することができる。再利用する場合には、必要に応じて、水の除去などの精製を行えばよい。

#### 【0141】

### II-②ポリグリコール酸を重縮合することによるより高分子量のポリグリコール酸の製造方法

本発明のポリグリコール酸の製造方法は、エチレングリコールと1級アルコールとを原料とし、担持型金属触媒存在下、酸素酸化によって得られたグリコール酸エステルを重縮合することにより得られたポリグリコール酸を、更に重縮合させてより高分子量のポリグリコール酸を製造する方法を含む。

#### 【0142】

II-②のポリグリコール酸の製造方法は、原料として用いるポリグリコール酸が、上記の項II-①に記載の方法により得られるポリグリコール酸である限り、ポリグリコール酸を重縮合させる条件は特に制限されず、公知の条件を適用することができる。ポリグリコール酸の形状は、塊状、ペレット、粒状、粉末等の任意の形状とすることができるが、粉碎等により細粒にしておくことと表面積が増大し反応を促進することができるので好ましい。

#### 【0143】

II-②のポリグリコール酸の製造方法により得られるポリグリコール酸の重量平均分子量は、溶媒の有無、溶媒の種類、触媒の種類および量、反応温度、反応時間、留出した溶媒の処理方法等を変えることにより適宜設定することができる。ポリグリコール酸の重量平均分子量は、用途などに応じて適宜選択することができるが、通常50000～1000000程度であり、好ましくは100000～700000程度である。

## 【0144】

ポリグリコール酸の重縮合反応としては、例えば、固相重合、溶融重合などを例示することができる。

## 【0145】

ポリグリコール酸を固相重合させる方法としては、例えば、ポリグリコール酸のガラス転移温度より高くかつ融点より低い温度に加熱して固相重合させるポリグリコール酸の製造を例示できる。固相重合は、通常、不活性ガス雰囲気下または減圧下または不活性溶媒下に行う。

## 【0146】

固相重合は、文字どおりポリグリコール酸を固体状態に保持して重合反応を行う。したがって、ポリグリコール酸の融点によって、固相重合における反応温度の上限値が決定される。固相重合の反応温度は、通常、ポリグリコール酸の融点の5℃以下程度、好ましくは10℃以下程度である。前記温度範囲において反応させることによって、より確実に副反応を抑制し、高分子量のポリグリコール酸エステルを製造することができる。または、無色のポリグリコール酸をより確実に製造することができる。固相重合の反応温度は、好ましくは100～230℃程度、より好ましくは150～220℃程度である。

## 【0147】

固相重合反応中、分子量の増加や、アニール効果により融点が上昇する場合に、固相重合反応温度を段階的に上げていくことができる。しかし、その場合でも、反応温度は、その時点におけるポリグリコール酸の融点より低い温度、好ましくは融点の5℃以下、より好ましくは融点の10℃以下に制御する。固相重合は、通常、窒素やアルゴン等の不活性ガス雰囲気下、減圧下、または流動パラフィンのような不活性溶媒下で、ポリグリコール酸を所定の温度に加熱することにより行われる。これによって、望ましくない副反応を避けて、高分子量化することが容易となる。

## 【0148】

重合反応は、触媒なしでも行うことができるが、必要であれば触媒を添加することができる。触媒としては、例えば、塩化第一錫、塩化第二錫、硫酸第一錫、

酸化第一錫、酸化第二錫、テトラフェニル錫、オクタン酸第一錫、酢酸第一錫、酢酸第二錫などの錫系触媒；四塩化チタン、チタン酸イソプロピオネート、チタン酸ブチルなどのチタン系触媒；金属ゲルマニウム、四塩化ゲルマニウム、酸化ゲルマニウムなどのゲルマニウム系触媒；酸化亜鉛、三酸化アンチモン、酸化鉛、酸化アルミニウム、酸化鉄などの金属酸化物系触媒；等が挙げられる。これらの重合触媒は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。

#### 【0149】

重合触媒を用いる際は、触媒を、ポリグリコール酸100重量部に対し、好ましくは0.001~2重量部程度、より好ましくは0.005~0.5重量部程度の割合で添加する。前記範囲とすることによって、より確実に重合時間を十分に短くすることができる。または、より確実に、無色のポリマーを得ることができる。触媒は、そのまま、あるいは適当な液体に溶解ないしは混合して、反応系に添加する。触媒の添加は、一括でも分割でもよい。触媒は、実質的に重合反応が完結するまでの間であれば、いずれの時期に反応系に添加してもよい。

#### 【0150】

重合触媒を使用する場合は、着色防止剤としてリン化合物を用いることができる。リン化合物としては、リン酸、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリフェニル、ポリリン酸モノエチルエステル、ポリリン酸ジエチルエステル、ピロリン酸、ピロリン酸トリエチル、ピロリン酸ヘキサメチルアミド、亜リン酸、亜リン酸トリエチル、亜リン酸トリフェニル等を挙げることができる。これらのリン化合物は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。リン化合物は、リン原子を基準として、触媒の金属原子1当量に対し、好ましくは0.1~10当量、より好ましくは0.3~3当量の割合で添加する。この添加量が少なすぎると、着色防止効果が小さく、多すぎると、反応が遅くなる。リン化合物は、そのまま、あるいは適当な液体に溶解ないしは分散して反応系に添加することができる。リン化合物の添加は、一括でも分割でもよい。リン化合物は、実質的に固相重合反応が完結するまでの間であれば、いずれの時期に反応系に添加してもよい。

## 【0 1 5 1】

固相重合により、重量平均分子量が1 5 0, 0 0 0 以上の高分子量のポリグリコール酸を得ることができる。ポリグリコール酸は、フィルム用途、各種成形品用途として安定して十分な機械物性を発揮するには、十分に高分子量であることが求められる。固相重合により得られるポリグリコール酸の重量平均分子量は、2 0 0, 0 0 0 以上であることが好ましい。

## 【0 1 5 2】

III. グリコリドの製造方法

本発明は、上記の項IIにおいて得られたポリグリコール酸を用いてグリコリドを製造する方法を含む。

## 【0 1 5 3】

本発明には、ポリグリコール酸を解重合することによってグリコリドを製造する方法が含まれる。本発明のグリコリドを製造する方法は、原料として用いるポリグリコール酸が、前記の項IIに記載された方法によって得られるポリグリコール酸である限り特に制限されず、ポリグリコール酸を解重合させる際の反応条件などは、公知の条件を適用することができる。例えば、固体状態のポリグリコール酸を加熱融解して融液とし、融液相の表面から減圧下にて解重合生成物であるグリコリドを揮発させて捕集する方法；有機溶媒にポリグリコール酸の一部または全部を溶解させ、減圧下又は不活性ガス気流下にて解重合し、生成するグリコリドを有機溶媒と共に留出させる方法；ポリグリコール酸を固相解重合する方法などを例示することができる。

## 【0 1 5 4】

グリコリドの製造に用いるポリグリコール酸の分子量は、反応条件などに応じて適宜設定することができる。ポリグリコール酸の分子量は、重量平均分子量として通常5000～150000程度、好ましくは8000～100000程度である。ポリグリコール酸の形状は、塊状、ペレット、粒状、粉末等の任意の形状とすることができるが、粉碎等により細粒にしておくことと表面積が増大し反応を促進することができるので好ましい。

## 【0 1 5 5】

ポリグリコール酸を解重合する際には、必要に応じて、公知の触媒を用いてもよい。例えば、錫化合物、アンチモン化合物などを例示することができる。

#### 【0156】

ポリグリコール酸を固相解重合してグリコリドを製造する場合の反応温度は、通常180~280℃程度であり、好ましくは210~250℃程度である。前記範囲とすることによって、より高収率でグリコリドを製造することができ、また操作性の点においても好ましい。

#### 【0157】

有機溶媒にポリグリコール酸の一部または全部を溶解させて解重合させ、生成するグリコリドを有機溶媒と共に留出させる方法において用いる有機溶媒としては、極性有機溶媒を好適に使用でき、沸点が200~400℃程度の極性有機溶媒を特に好適に使用できる。この様な有機溶媒としては、例えば、芳香族ジカルボン酸ジエステル、脂肪族ジカルボン酸ジエステル、ポリアルキレングリコールジエーテルなどを例示でき、ポリアルキレングリコールジエーテルが特に好ましい。ポリアルキレングリコールジエーテルのなかでも、例えば、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジエチルエーテルなどのポリエチレングリコールジアルキルエーテルが好ましい。

#### 【0158】

##### 【発明の効果】

比較的安価な原料から高純度のグリコール酸エステルを製造する従来の方法では、工業用グリコール酸を原料として使用し、再結晶、オリゴマー化、加アルコール分解、蒸留などの多数の工程を経なければならなかった。本発明におけるグリコール酸エステルの製造工程は、一段階反応であり、この工程により得られたグリコール酸エステルは、簡便な精製手段によって容易に高純度のグリコール酸エステルとすることができる。従って、前記製造工程により得られたグリコール酸エステルおよび/または前記製造工程を経て得られたグリコール酸を原料として用いることにより、高純度のポリグリコール酸を簡便且つ経済性に優れて製造することができる。

## 【0159】

本発明において用いるグリコール酸エステルおよびグリコール酸は、これらの高分子量化を妨げるような不純物を実質的に含まない。その結果、本発明によると、高品位且つ高分子量のポリグリコール酸を容易に得ることができる。従って、本発明によると、ガスバリアー性、機械的強度などの緒物性に優れたポリグリコール酸を製造することが可能となる。しかも、グリコリドを経由することなく高品位且つ高分子量のポリグリコール酸を製造することができるので、簡便且つ経済的にポリグリコール酸を製造することができる。

## 【0160】

また、従来、ポリグリコール酸を解重合してグリコリドを製造する場合には、反応ボトムが高粘調化し、連続して製造することが困難であった。本発明によると、反応ボトムの高粘調化を引き起こす不純物が少ないので、高粘調化が抑制され、連続的にグリコリドを製造することができるようになる。

## 【0161】

本発明の製造方法によると、ホルムアルデヒドおよび塩素を実質的に含まないポリグリコール酸を得ることができる。

## 【0162】

本発明の方法によると、条件によっては、十分な高分子量を有するポリグリコール酸も得られる。本発明の方法により得られるポリグリコール酸は、生分解性も有しているので、例えば、医療材料（縫合糸）や汎用合成樹脂代替（ガスバリアー性フィルム）などとして好適に使用できる。

## 【0163】

## 【実施例】

以下、本発明の実施例を挙げ、本発明をより具体的に説明する。本発明は、以下の実施例に制限されるものではない。

## 【0164】

なお、本発明における重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（カラム温度40℃、ヘキサフルオロイソプロパノール溶媒）を用いて標準サンプル（ポリメタクリル酸メチル）との比較により求めた値とする。

## 【0165】

[合成例1] グリコール酸エステルの製造

(1) 触媒調製

共沈法により調製された $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  (モル比 $\text{Ti/Si} = 8:2$ , 焼成温度 $600^\circ\text{C}$ ,  $50\sim 250$ メッシュ) を担体として用いた。

## 【0166】

濃度 $20\text{ mmol/l}$ のテトラクロロ金酸水溶液 $0.5\text{ L}$ を $65\sim 70^\circ\text{C}$ の範囲で $0.5\text{ N}$ 水酸化ナトリウム水溶液を用いて $\text{pH}7$ に調節した。この水溶液に上記 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 担体 $20\text{ g}$ を攪拌下に投入し、温度 $65\sim 70^\circ\text{C}$ に保ちながら1時間攪拌を続けた。その後、静置して上澄液を除去し、残った金固定化物にイオン交換水 $0.5\text{ L}$ を加えて室温で5分間攪拌した後、上澄液を除去するという洗浄工程を3回繰り返した。ろ過により得られた金固定化物を $100^\circ\text{C}$ で10時間乾燥し、さらに空气中 $400^\circ\text{C}$ で3時間焼成することにより、 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 担体上に金が担持された触媒 ( $\text{Au/TiO}_2\text{-SiO}_2$ ) を得た。

## 【0167】

次に、酢酸鉛3水塩 $1.835\text{ g}$ を含有するメタノール溶液 $50\text{ ml}$ に上記金担持体 $\text{Au/TiO}_2\text{-SiO}_2$ を $20\text{ g}$ 加え、エバポレータを用いて、 $80^\circ\text{C}$ 、常圧にてメタノールを除去して酢酸鉛を含浸担持した。その後、鉛が担持された金担持体 $20\text{ g}$ をガラス製チューブに充填し水素と窒素の混合ガス (容積比 $10/90$ ) を流通させながら $400^\circ\text{C}$ で3時間加熱した。このようにして金及び鉛を含有する金属粒子が $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 担体に担持された金合金担持体を得た。この担持体における金及び鉛の担持量は、担体に対してそれぞれ $5.4\text{ wt}\%$ 及び $4.9\text{ wt}\%$ であった。また、金属粒子の粒子径を観察したところ、ほとんど全て $6\text{ nm}$ 以下の粒径で高分散しており、 $2\sim 3\text{ nm}$ 付近に極大を持つ狭い粒子径分布を示し、平均粒子径は $6\text{ nm}$ 以下であった。

(2) 酸化的エステル化反応 (グリコール酸エステルの製造)

前記(1)で得られた $\text{Pb-Au}$ 合金/ $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 触媒を用いてグリコール酸エステルの合成を行った。

## 【0168】



冷却管付回転攪拌型 1 L オートクレープに、エチレングリコール 62 g (1.0 mol)、メタノール 320 g (10 mol) 及び上記触媒 20 g を仕込んで密封した。次いで、系内を 0.5 MPa に維持するよう背圧弁で調整しながら酸素及び窒素の混合ガス (体積比 10/90) を毎分 1 L の流量で液中に吹き込みバブリングしながら 90℃ で 5 時間反応を行った。

#### 【0169】

その後、冷却して開封し、内容物の分析をガスクロマトグラフィーで行ったところ、原料エチレングリコールが 0.180 mol、生成物であるグリコール酸メチル、グリコール酸 2-ヒドロキシエチル、グリコリド、シュウ酸ジメチル及びその他のシュウ酸類 (シュウ酸など) が、各々 0.656 mol、0.068 mol、0.012 mol、0.008 mol 及び 0.001 mol であった。また、ギ酸メチル及びギ酸 2-ヒドロキシエチルのグリコール酸メチルに対する生成モル比は、各々 0.12 および 0.03 であった。

#### (3) グリコール酸エステルの精製

前記 (2) の酸化的エステル化反応後の触媒を分離して得られた反応液 (404.9g) には、残存原料であるエチレングリコールおよびメタノール、上記反応の生成物並びに反応で生成した水が含まれていた。このうちシュウ酸エステルは、シュウ酸ジメチル 0.008 mol (0.92g) 及びその他のシュウ酸類 (シュウ酸など) 0.003 mol の合計 0.011 mol であった。

#### 【0170】

この反応溶液に、グリコール酸のマグネシウム塩 0.013 mol を含有するメタノール溶液 3 ml を添加した後、1 L オートクレープに全量を仕込み、窒素置換後 80℃ に加温して 2 時間攪拌を行った。その後、冷却して開封したところ、シュウ酸マグネシウムの白色沈殿が生成していることを確認した。さらに、ろ過後反応液の分析をガスクロマトグラフィーで行ったところ、シュウ酸ジメチル及びその他のシュウ酸類に対応するシグナルは、ほとんど消失した。

#### 【0171】

シュウ酸マグネシウムを濾別した後、薄層蒸発器を用いて、得られた濾液からメタノール及び水を減圧下において留去した。その後、段数 3 段のガラス製蒸留

塔を用いて、ボトム温度70～80℃、圧力5～10 torrでグリコール酸メチルを留出させた。留出液中のグリコール酸メチルの純度は、98重量%以上であり、メタノールと水が合計で1.5重量程度%含まれていたが、それ以外の不純物は0.1重量%以下であった。シュウ酸ジメチル及びその他のシュウ酸類(シュウ酸など)の含有量は、合計で100重量ppm以下であった。

#### 【0172】

実施例1：グリコール酸メチルを重縮合することによるポリグリコール酸の製造

ステンレス製攪拌型オートクレーブ(200ml)に合成例1において得られたグリコール酸メチル100gと塩化第2錫0.1gを仕込み、窒素置換後、窒素を用いて内圧をゲージ圧0.2MPaとした後、攪拌下しながら150℃で10時間反応させた。その後、乾燥窒素を毎分500mlで反応液中に流して、生成したメタノールを系外に流出させながら、さらに3時間重縮合反応を行った。室温に冷却後、白色固体を取り出した。

#### 【0173】

得られたポリグリコール酸は、融点が202℃であり、重量平均分子量は、60000であった。

#### 【0174】

実施例2：グリコール酸エステルを重縮合することによるポリグリコール酸の製造

ディーンスタークトラップを装着した反応器に、合成例1において得られたグリコール酸メチル50g、テトラエチレングリコールジメチルエーテル200gおよびチタニウムテトラブトキシド0.5gを仕込み、攪拌しながら150℃で10時間縮重合反応を行った。この時、乾燥窒素を毎分500mlで反応液中に流し、生成したメタノールを系外に留出させながら、重縮合反応を行った。

#### 【0175】

その後、ディーンスタークトラップを外し、モレキュラーシーブ4A10gを充填した管を取り付けた。窒素を流さずに、減圧下(3kPa)において流出する溶媒がモレキュラーシーブを通して再び系内に戻るようにして160℃で24時間更に反

応させた。得られたポリグリコール酸の重量平均分子量は、100000であった。

#### 【0176】

実施例3：ポリグリコール酸を重縮合することによる、より高分子ポリグリコール酸の製造

実施例1において得られたポリグリコール酸を乳鉢で砕いた。得られた粉体50gを200mlフラスコに仕込んだ。乾燥窒素を毎分500mlの流量で流しながら、内圧を0.1kPaに保持し、200℃で3時間固相重合させた後、更に220℃で24時間固相重合を行った。得られたポリグリコール酸の融点は、226℃であり、重量平均分子量は250000であった。得られたポリグリコール酸からは、ホルムアルデヒドおよび塩素は、検出されなかった。

#### 【0177】

実施例4：ポリグリコール酸を解重合することによるグリコリドの製造

実施例1において得られたポリグリコール酸50gおよびトリエチレングリコールジメチルエーテル300gを500mlフラスコに仕込んだ。攪拌しながら250℃に加熱した後、内圧を2kPaとして溶媒とグリコリドを共に留出させた。この状態を5時間保持したところ、グリコリド32gを含む留出液260gが得られた。得られた留出液に2倍容のシクロヘキサンを加えて、グリコリドをトリエチレングリコールジメチルエーテルから析出させ、ろ別した。得られたグリコリドを酢酸エチルを用いて再結晶し、減圧下において乾燥した。収率は、61%であった。

#### 【0178】

実施例5：ポリグリコール酸を解重合することによるグリコリドの製造

実施例2において得られたテトラエチレングリコールジメチルエーテルを含むポリグリコール酸を原料として用いて、グリコリドへの解重合を行った。即ち、500mlフラスコに実施例2において得られたポリグリコール酸を含むテトラエチレングリコールジメチルエーテル溶液に、更にテトラエチレングリコールジメチルエーテルを追加添加して、全体を200gとした。これを攪拌しながら260℃に保持し、内圧を2kPaとして溶媒とグリコリドとを共に留出させた。260℃に5時間保持し、グリコリド20gを含む留出液190gを得た。



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高分子量かつ高品位のポリグリコール酸を経済性よく製造する方法を提供する。

【解決手段】 エチレングリコールと 1 級アルコールとを原料とし、金属を担体に担持してなる触媒の存在下、酸素酸化によって得られたグリコール酸エステルを重縮合することによりポリグリコール酸を製造する方法。

【選択図】 なし

特願 2002-204784

出願人履歴情報

識別番号

[000004628]

1. 変更年月日 1991年 6月11日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号  
氏 名 株式会社日本触媒
2. 変更年月日 2000年12月 6日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号  
氏 名 株式会社日本触媒